

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-075542

(43)Date of publication of application : 22.03.1989

06-27215

---

(51)Int.Cl. C08J 9/36  
B01D 13/00  
B01D 13/04

---

(21)Application number : 62-232888 (71)Applicant : TERUMO CORP  
(22)Date of filing : 17.09.1987 (72)Inventor : ONISHI MASATO

---

(54) HYDROPHILIC POROUS MEMBRANE OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled porous membrane having excellent  $\gamma$ -ray resistance, chemical resistance, water-permeability, mechanical strength, etc., and suitable as a filter for chemicals, a membrane for artificial organ such as artificial kidney, etc., by the hydrophilic treatment of polyvinylidene fluoride.

CONSTITUTION: (A) A polyvinylidene fluoride is dissolved in a solvent and formed into a porous membrane having a thickness of preferably 50W300 $\mu$ m e.g. by wet process. An aqueous solvent is impregnated into the pores and the membrane is immersed in a strongly alkaline solution (e.g. sodium methoxide) containing an oxidizing agent (e.g. potassium permanganate). The treated membrane is immersed in (B) an aqueous solution of a compound having hydrophilic group (e.g. hydroxyethylcellulose) having a concentration of preferably 0.05W2.0W/V%, washed with water and dried to obtain the objective porous membrane.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-27215

(24) (44)公告日 平成 6年(1994) 4月13日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/40	C E W	7310-4F		
B 0 1 D 71/34		9153-4D		

発明の数 1 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願昭62-232888

(22)出願日 昭和62年(1987) 9月17日

(65)公開番号 特開平1-75542

(43)公開日 平成 1年(1989) 3月22日

(71)出願人 999999999

テルモ株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷 2丁目44番 1号

(72)発明者 大西 誠人

静岡県富士市石坂550-123

(74)代理人 弁理士 八田 幹雄

審査官 鴨野 研一

(56)参考文献 特開 昭53-110680 (J P, A)

特開 昭58-93734 (J P, A)

(54)【発明の名称】 親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜を作成し、該多孔質膜の細孔部に水系溶媒を含浸させた後、酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理し、さらに該多孔質膜を親水基を有する化合物溶液中に浸漬することを特徴とする親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

【請求項2】酸化剤が過マンガン酸カリウムである特許請求の範囲第1項に記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

【請求項3】強アルカリ溶液が、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを溶解してなる水溶液である特許請求の範囲第1項に記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

【請求項4】親水基を有する化合物溶液が、相対湿度5

2

0%の雰囲気中で吸湿率1%以上の親水基を有する化合物の溶液である特許請求の範囲第1項に記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

【請求項5】親水基を有する化合物が、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールおよびカルボキシメチルセルロースからなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

10 【請求項6】親水基を有する化合物が、コラーゲンまたは変性コラーゲンである特許請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

【請求項7】親水基を有する化合物が界面活性を有する化合物である特許請求の範囲第1項~第4項のいずれか

に記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

【請求項8】親水基を有する化合物が、グリセリン、単糖、オリゴ糖、アミノ酸およびオリゴペプチドからなる群から選ばれたものである特許請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜。

【請求項9】ポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜を作成し、該多孔質膜の細孔部に水系溶媒を含浸させた後、酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理し、さらに該多孔質膜を親水基を有する化合物溶液中に浸漬することを特徴とする親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

【請求項10】酸化剤が過マンガン酸カリウムである特許請求の範囲第9項に記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

【請求項11】強アルカリ溶液が、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを溶解してなる水溶液である特許請求の範囲第9項に記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

【請求項12】親水基を有する化合物溶液が、相対湿度50%の雰囲気中で吸湿率1%以上の親水基を有する化合物の溶液である特許請求の範囲第9項に記載の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法に関するものである。詳しく述べると本発明は、完全かつ均一に親水化され、耐 $\gamma$ 線性および耐薬品性の高い親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法を提供することを目的とする。

(従来の技術)

従来、各種の $\gamma$ 線透過、透析等に用いられる親水性多孔質膜としては、高い透水性を有するセルロース誘導体、特に酢酸セルロースの多孔質膜が一般的なものであった。しかしながら、このようなセルロース誘導体は、 $\gamma$ 線に対する耐性が低く、医療分野において、 $\gamma$ 線滅菌を必要とする場合には、使用できず、また酸、アルカリおよび有機溶剤等の薬品に対する耐性の面で劣っており、その使用条件は大幅に限定されるものであった。

これらのセルロース誘導体の多孔質膜に代わるものとして、フッ素系ポリマーであるポリフッ化ビニリデン、四フッ化エチレン等を素材とする耐薬品性、 $\gamma$ 線耐性に優れた多孔質膜が開発されたが、これらは疎水性多孔質膜であるために、水系の溶液において分離膜として使用するためには、「親水化」する必要があった。

従来、このような疎水性多孔質膜の親水化処理方法としては、多孔質膜の細孔表面の化学的改質法および界面活性剤を細孔表面にコーティングする方法が知られている。

しかしながら、前者の方法に関しては、ポリフッ化ビニ

リデンの耐薬品性が高いこと、また多孔質膜といった特殊形状のため、実用的な化学処理法が確立されていないのが現状である。ポリフッ化ビニリデンは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムの強アルカリ溶液中で脱フッ素酸し、分子内に二重結合を主として生じ褐色化ないし黒色化することが知られている(ジャーナル オブ ポリマー サイエンス, ポリマー ケミストリー エディション [J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.] 21, 3443~3451 (1983))。この褐色化ないし黒色化した二重結合を含むポリフッ化ビニリデンを硫酸処理することで親水化することも考えられるが(日本高分子学会予稿集第33巻、第3号(1984))。この方法では、主鎖の酸化分解により著しく強度が低下し、また褐色に着色した多孔質膜しか得られないといった致命的欠点を有していた。また、強アルカリ溶液中で脱フッ素酸した後、酸化処理により二重結合に極性基を導入する方法も考えられるが、この方法では、工程が2工程となり操作が煩雑となるばかりか、多孔質膜の細孔表面を完全に親水化する条件では、強度の著しい低下、さらには残存する二重結合による膜の褐色化といった問題点の生じるものであった。これらの問題点は、被処理物が「多孔質膜」といった特殊形状を有するために発生するものである。すなわち、化学処理を強くして基材内部にまで処理を施すと内部に生成した二重結合が第2工程での酸化処理で処理されにくくなり、膜が褐色化し物性も低下してしまい、一方化学処理を弱くすると多孔質膜は完全に均一に親水化されたものとはならず目的を達することができなくなるためである。

また、後者の方法に関しては、簡便な処理により親水性を付与することができるが、コーティングされた界面活性剤が溶出するといった問題点があり、特に食品、医用分野における使用に際しては「安全性」の面から好ましいものではなかった。

さらに人体に対して安全性の高いグリセリンあるいは一部の親水性ポリマーをコーティングする方法も知られているが、ポリフッ化ビニリデンの疎水性が高いために、多孔質膜に均一にコーティングを行なうことができず、親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得ることができなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

従って本発明は、新規な親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法を提供することを目的とする。本発明はまた、完全かつ均一に親水化され、耐 $\gamma$ 線性および耐薬品性の高い親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得ることのできる製造方法を提供することを目的とする。本発明はさらに、外観的に優れ商品イメージの高い親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得ることのできる製造方法を提供することを目的とする。本発明はさらに、容易かつ迅速に親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を製造する方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

上記諸目的はまた、ポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜を作成し、該多孔質膜の細孔部に水系溶媒を含浸させた後、酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理し、さらに該多孔質膜を親水基を有する化合物の溶液中に浸漬することを特徴とする親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法により達成される。

本発明はまた、酸化剤が過マンガン酸カリウムである親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法を示すものである。本発明はさらに、強アルカリ溶液が、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを溶解してなる水溶液である親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法を示すものである。本発明はまた親水基を有する化合物溶液が、相対湿度50%の雰囲気中で吸湿率1%以上の親水基を有する化合物の溶液である親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法を示すものである。

なお本明細書中において「親水性多孔質膜」なる用語は、水滴を多孔質膜上に滴下したときに、水滴が自重で多孔質膜内部に含浸し、反対側の表面をも濡らすことができる高度に親水化された多孔質膜を意味するものとして用いられるものである。

(作用)

本発明の製造方法により得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、基材であるポリフッ化ビニリデン分子上に極性基が導入されて形成された親水化層に親水基を有する化合物を吸着させたものであり、しかも細孔表面のみが親水化処理されているので、経時変化のない安定化した親水性を示し、かつ極性基を導入して形成させる親水化層の厚みを薄くすることが可能であるためポリフッ化ビニリデンの有する優れた物性を享受でき、耐γ線性、耐薬品性の優れた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜となる。

本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法においては、まず酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理することによりポリフッ化ビニリデン分子上に極性基を導入して親水化層を細孔表面に形成する。このように強アルカリ溶液中で酸化剤を作用させた場合、強アルカリの作用による脱フッ素酸反応によりポリフッ化ビニリデンに生成した二重結合を、瞬時に酸化し極性基を導入できるように、過剰な二重結合を生成させることがなく、該二重結合に帰因する膜の着色がないものと考えられ、未処理のポリフッ化ビニリデン多孔質膜と比べて外観的にも何ら遜色のないものである。従って、このように酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理することによりポリフッ化ビニリデン分子上に極性基を導入して親水化層を細孔表面に形成することのみによっても、十分な親水性を示しかつその他の特性においても優れた親水性多孔質膜とすることができる。しかしながら、疎水性高分子膜の表面に極性基を導入して付与された親水性は、しばしば経時的に失われてしまうことがある。これ

は、例えばジャーナル オブ ポリマー サイエンス、ポリマー フィジックス エディション 19,1285(1981) [J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 19,1285(1981)] およびジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス 29 4335~4340(1984) [J. Appl. Polym. Sci. 29 4335-4340(1984)] に記載されているように極性基が分子内部に移動し表面が再び疎水性の高分子によっておおわれてしまうからであると考えられており、この原因は高分子表面と空気との界面においては、表面自由エネルギーの小さい疎水性表面の方がより安定な存在状態であるからと考えられる。このような経時的な変化を防止するには、表面の親水化層を厚くする方法が考えられるが、この方法では「多孔質膜」の場合「物性(強度)の低下」という問題を生じる。

本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法においては、上記のごとき問題を考慮して、酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理することによりポリフッ化ビニリデン分子上に極性基を導入して親水化層を細孔表面に形成した後、該多孔質膜を親水基を有する化合物の溶液中に浸漬して親水基を有する化合物を該親水化層に吸着させる処理を施すものである。ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の細孔表面は、極性基を導入することにより形成された親水化層を有しているために、未処理のポリフッ化ビニリデン多孔質膜へは吸着またはコーティングできない親水基を有する化合物が極めて良好に吸着されて細孔表面に均一な被膜を形成する。このようにして得られる本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、主として細孔表面に吸着された親水基を有する化合物の極性基と吸湿性に基づく保湿効果を利用して細孔表面の親水化層を安定化させるものであるから、最初に極性基を導入して形成させる親水化層は、少なくとも親水基を有する化合物の吸着性を良好に保つ機能を有していればよく、この親水化層の厚みを薄くすることが可能となり、前記したようにポリフッ化ビニリデンの優れた物性を損なうことなく享受できることとなるものであり、経時的変化のない安定した親水性を有することに加えて優れた物性を示す親水性多孔質膜となるものである。

以下、本発明を実施態様に基づき詳細に説明する。

本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法において、基材となる疎水性多孔質膜を構成するポリフッ化ビニリデンとしてはフッ化ビニリデンホモポリマーの他に、フッ化ビニリデンを主体とした四フッ化エチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、プロピレン等のコポリマーも用いられ得る。

このようなポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜は、公知の方法によって調製され得るが例えば、樹脂を溶媒に溶解させて、所定の形状に延展し、溶媒の一部を蒸発させた後、溶媒と混和性を有する非溶媒中に浸漬して溶媒を抽出し、その後非溶媒と残存溶媒を完全に蒸発させ

て多孔質膜を得る湿式法、または樹脂を最初から溶媒および溶媒に混和し得る非溶媒と混合溶解して、所望の形状に延展し、溶媒および非溶媒を完全に蒸発させて多孔質膜を得る乾式法等により調製される。望ましくはポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、特開昭49-126,572号および特開昭52-154,862号に示されるように蒸気湿式法または乾式法において使用される溶媒として蒸気分圧の異なる速乾性溶媒と遅乾性溶媒との混合物を用い、ゲル化時において、該遅乾性溶媒により一部樹脂を溶解または膨潤状態となし、機械的強度を高めて調製される。このような方法により疎水性ポリマーの多孔質膜は、通常膜厚50~300 $\mu\text{m}$ 、好ましくは100~200 $\mu\text{m}$ 、平均細孔径0.1~1.0 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.2~0.6 $\mu\text{m}$ のものに調製される。

本発明の製造方法において、上記のごとく調製された疎水性のポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜は、まずその細孔部に水系溶媒を含浸させることをなされる。

疎水性のポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜の細孔部に水系溶媒を含浸させることは、公知の方法によって行ない得、例えば有機溶媒-水置換法や、界面活性剤をコーティングした後水系溶媒に含浸させる方法などが用いられる。有機溶媒-水置換法は、エタノールなどのアルコールのような水と混和性を有する有機溶媒に、最初、ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を浸漬し、続いて、濃度勾配を有する有機溶媒-水混合溶液系列に順次溶媒を置換してゆき、最終的に水に置換することによって行なわれる。

このようにして水系溶媒を細孔部に含浸させたポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、次に酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理されて細孔表面に親水化層が形成される。

本発明の製造方法においては、このように強アルカリ溶液中に酸化剤を混在させておくために、浸漬されたポリフッ化ビニリデン多孔質膜の表面上において、強アルカリの作用により脱フッ素酸され分子内に生成した二重結合は、直ちに酸化剤によって酸化され極性基を導入することができると考えられ、これゆえに過剰の二重結合の生成がない。

本発明の製造方法において用いられる強アルカリ溶液としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどのナトリウムアルコキシドあるいはカリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシドなどのカリウムアルコキシド等を含有するアルカリ溶液等も用いられるが、多孔質膜の物性の維持、被着色化(化学処理層の深さ)および含有される酸化剤による溶媒自身の酸化を防止する上から、より好ましくは、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムを溶解した水溶液であることが望まれる。またこのようなアルカリ溶液の濃度は10~40重量%、より好ましくは25~35重量%程度とされる。

一方このような強アルカリ溶液中に含有される酸化剤としては、クロム酸塩類、過マンガン酸塩類などの無機酸化剤および有機過酸化物等の種々の酸化剤が用いられるが、経済性、操作性等の面から、好ましくは、過マンガン酸塩類、最も好ましくは過マンガン酸カリウムである。上記強アルカリ溶液中への酸化剤の添加量は、酸化剤の種類によっても変化するが、2~10重量%、より好ましくは4~8重量%程度である。

また、この酸化剤を含む強アルカリ溶液中に、触媒、例えば $t$ -ブチルアンモニウムブロマイド等の層間移動触媒を添加してもよい。

本発明の製造方法において、このような酸化剤を含む強アルカリ溶液中での処理時間としては、酸化剤およびアルカリ化合物の濃度、処理溶液温度に左右され、一概にはいえないが、通常1分~60分、好ましくは3~8分浸漬することで十分な親水化層が形成され、またポリフッ化ビニリデン多孔質膜の物性を低下することもない。また処理溶液の温度は20~100 $^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは60~90 $^{\circ}\text{C}$ 程度とされる。

本発明の製造方法においては、このように極性基を導入することにより多孔質膜の細孔表面に親水化層を形成した後、該多孔質膜を親水基を有する化合物溶液中に浸漬することにより該親水化層に親水基を有する化合物を吸着させる。なお親水基を有する化合物溶液中に浸漬するに先立ち、上記化学処理後の膜に付着している処理液および二酸化マンガン等は、0.01~10w/v%、より好ましくは1w/v%の亜硫酸水素ナトリウムの硫酸酸性溶液および水で十分に洗浄されることが望ましい。

本発明の製造方法において、上記親水化層に吸着させるために用いられる親水基を有する化合物としては、十分な親水性を有するものであればいずれでもよいが、望ましくは、相対湿度50%の雰囲気中で吸湿率1%以上であることが好ましく、具体的には、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールおよびカルボキシメチルセルロースなどの親水性高分子が挙げられる。また本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を細胞培養等の用途に用いる場合には、親水基を有する化合物としてコラーゲンまたは変性コラーゲンを有することにより、優れた親水性を付与すると同時に細胞の接着および増殖性を著しく向上させることができる。さらに親水基を有する化合物としては、例えば各種陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤のような界面活性性を有する化合物や、グリセリン、単糖、オリゴ糖、アミノ酸などの化合物が用いられるが、もちろんこれらに限定されるわけではない。

親水化層を形成された多孔質膜は、このような親水基を有する化合物を適当な溶媒、好ましくは水系溶媒を用いて、0.05~2.0w/v%、より好ましくは0.1~

0. 5w/v%程度の濃度に溶解してなる溶液に、0. 2~30分、好ましくは1~5分間浸漬され、親水化層に親水基を有する化合物を吸着させられる。浸漬処理の終了後、多孔質膜は、乾燥処理、例えば60~110℃で2~30分間の乾燥処理を施されて、溶媒を除去され細孔表面に親水基を有する化合物の被膜が形成されて製品となる。なお浸漬処理後、多孔質膜に付着した過剰の親水基を有する化合物を除去するために水で洗浄を行ってもよい。

以上のようにして得られる親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜1は、第1図に模式的に示されるようにポリフッ化ビニリデン多孔質膜よりなる基材2の多孔性の表面部のみが均一に極性基が導入された親水化層3へと改質され、さらに該親水化層3へ親水基を有する化合物が吸着してなる均一な親水性被膜4が形成されており、良好な親水性を示すと同時に、細孔表面の親水化層3に親水基を有する化合物を吸着させることにより親水性を向上させ経時的にも安定化させるものであるから、該親水化層3を薄く設計することができるゆえ、ポリフッ化ビニリデンの本来有する優れた耐薬品性、γ線耐性等の諸物性を高く享受するものとなる。さらに、本発明に係わる親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜1において、極性基を導入することにより形成された親水化層3には過剰な二重結合が存在しないことから褐色化する虞れもなく、これゆえに本発明に係わる親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜1は、乾燥状態において白色ないし無色を呈し、その可視領域における反射スペクトルも未処理のポリフッ化ビニリデン多孔質膜と何ら変わりのないものである。また、本発明に係わる親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜1は、極性基を導入することにより形成された親水化層3へ親水基を有する化合物が吸着してなる被膜4を有するために、その親水性も向上し、親水基を有する化合物が吸着していない状態、すなわち極性基を導入することにより形成された親水化層3のみを有する状態では、細孔内に侵入することができない高粘度・高濃度の溶液、例えば30w/v%ブドウ糖溶液ですら、親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜1の細孔内に侵入することが可能となり、かつ経時的にも安定した親水性を保持しているものである。

本発明に係わる親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、その優れた耐薬品性、耐γ線性、透水性、 $\gamma$ 線過効率、機械的強度ゆえ、種々の分野において用いられるが、主な用途例としては、薬液、輸液用ファイナルフィルターおよび製薬フィルター、人工腎臓、血漿分離等の人工臓器用膜などがある。

次に本発明の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の具体的作用を輸液ファイナルフィルターの場合を例にとり説明する。

第2図に示すように輸液バッグ5に連通する輸液チューブ6の途中には、本発明に係わる親水性ポリフッ化ビニ

リデン多孔質膜1を組込んだファイナルフィルター7が滅菌して取付けられている。輸液は、輸液バッグ5より輸液チューブ6を通りファイナルフィルター7へと滴下される。ここで輸液中に混入した真菌、細菌、微粒子等は、ファイナルフィルター7の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜1に捕捉され、正常化された輸液のみがファイナルフィルター7を通過し輸液チューブ6を通り注入針8から患者9の静脈中へ送り込まれる。従って輸液中に混入した真菌、細菌、微粒子等に起因する合併症は防止される。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。  
実施例1

ポリフッ化ビニリデン粉末（三菱油化（株）製、Kynar K301）18重量部を、アセトン73.8重量部およびジメチルホルムアミド8.2重量部に溶解してなる溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にキャストした後、1,1,1-トリクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン浴中に5分間浸漬し、乾燥して膜厚150μm、平均細孔径0.45μmの疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。

このようにして得られた疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を、70%エタノール水溶液に浸漬した後、蒸留水中に浸漬することで水置換し、細孔部に水を含ませた。次にこの多孔質膜を5重量部の過マンガン酸カリウムと28重量部の水酸化カリウムを水67重量部に溶解してなる溶液中に80℃にて5分間浸漬して化学処理を行なった。膜を取り出した後、膜に付着した処理液および二酸化マンガンは、水および1w/v%亜硫酸水素ナトリウムの硫酸酸性溶液で十分に洗浄した。このようにして多孔質膜の細孔表面に親水化層を形成した後、該多孔質膜を0.5w/v%ポリビニルピロリドン（東京化成（株）製、分子量40,000）水溶液に5分間浸漬した後取り出して、30秒間水洗し、オープン（60℃、2時間）にて乾燥させて親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。

このようにして得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を調べるために、この多孔質膜上に蒸留水および30w/v%ブドウ糖溶液を滴下した。この結果第1表に示すようにいずれの場合においても膜の細孔部に瞬時に侵入してゆき十分な親水性が付与されていることが明らかとなった。さらにこの多孔質膜をデシケーター中に一カ月放置して経時的な親水性の変化を観察したところ、第1表に示すように一カ月経過後も蒸留水および30w/v%ブドウ糖溶液のいずれも膜の細孔部に瞬時に侵入してゆき、親水性の経時的低下も見られないことが明らかとなった。

また、得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜は、外観が白色であり、化学処理前の疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜（未処理物）と同様であった。さら

に反射分光光度計(島津(株)製、TLC SCANNER CS-930)を用いて親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の370~700nmの可視領域における反射スペクトルを測定した結果、第3図に示すように化学処理前の疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜のものと全く同様のスペクトルパターンとなった。

#### 実施例2

0.5w/v%ポリビニルピロリドン水溶液に代えて0.5w/v%ヒドロキシプロピルセルロース(日本曹達(株)製、HPC-L)水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

#### 実施例3

0.5w/v%ポリビニルピロリドン水溶液に代えてポリエチレングリコール(半井化学(株)製、分子量20,000)水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

#### 比較例1

実施例1と同様にして疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を作成し、酸化剤を含む強アルカリ溶液で処理を行なって、細孔表面に親水化層を有するポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。この多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように蒸留水は多孔質膜の細孔部に瞬時に侵入していったが、30w/v%ブドウ糖水溶液は20秒以内に細孔部に侵入せず、その親水性はやや劣るものであった。さらに1カ月経過後における蒸留水の浸透性は、やや劣り、経時的変化が認められた。

#### 比較例2~4

実施例1と同様にして疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を作成し、その後酸化剤を含む強アルカリ溶液で処理することなく、実施例1~3と同様に親水基を有する化合物溶液で処理して親水基を有する化合物を吸着させようと試みたが、親水基を有する化合物は吸着されず、第1表に示すように、多孔質膜に親水性を付与することはできなかった。

#### 比較例5

市販のセルロースアセテート多孔質膜(ミリポア社製、HAWP 14200 ロット番号N2J50023A、平均孔径0.45μm)に対し、実施例1と同様にして親水性を調べたところ、第1表に示すように30w/v%ブドウ糖溶液は30秒以内に細孔部に侵入しなかった。

#### 比較例6

市販の親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜(ミリポア社製、IPKG GVWP 29325 ロット番号C6E04877)の370~700nmの可視領域における反射スペクトルを実施例1と同様に測定したところ、第3図に示すように低波長領域におけるスペクトルの吸収が大となっており、また外観的にも明らかに淡褐色に着色していた。

#### 実施例4

0.5w/v%ポリビニルピロリドン水溶液に代えて1w/v%ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体(旭電化(株)製、プルロニックF-68)溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

#### 実施例5

0.5w/v%ポリビニルピロリドン水溶液に代えて5w/v%グリセリン水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

#### 実施例6

0.5w/v%ポリビニルピロリドン水溶液に代えて5w/v%ブドウ糖水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

#### 実施例7

0.5w/v%ポリビニルピロリドン水溶液に代えて1w/v%ショ糖水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

#### 実施例8

0.5w/v%ポリビニルピロリドン水溶液に代えて1w/v%アスパラギン酸水溶液を用いる以外は実施例1と同様にして親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

#### 実施例9

0.5w/v%ポリビニルピロリドン水溶液に代えて1w/v%グルタミン酸水溶液を用いる以外は実施例1と同様に

して親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を得た。得られた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の親水性を実施例1と同様にして調べたところ、第1表に示すように、実施例1のものと同様に良好な親水性を示し、経時的な劣化も見られなかった。

比較例7~12

実施例1と同様にして疎水性ポリフッ化ビニリデン多孔\*

\* 質膜を作成し、その後酸化剤を含む強アルカリ溶液で処理することなく、実施例4~9と同様に親水基を有する化合物溶液で処理して親水基を有する化合物を吸着させようと試みたが、親水基を有する化合物は吸着されず、第1表に示すように、多孔質膜に親水性を付与することはできなかった。

第 1 表

親水性\*1

	親水基を有する化合物	1 カ月放置後			
		蒸留水	30w/v%ブドウ糖水溶液	蒸留水	30w/v%ブドウ糖水溶液
実施例 1	ポリビニルピロリドン(Mw40,000)	+	+	+	+
// 2	ヒドロキシプロピルセルロース(6,0~10,0cps)**	+	+	+	+
// 3	ポリエチレングリコール(Mw20,000)	+	+	+	+
比較例 1	-	+	-	±	測定せず
// 2	ポリビニルピロリドン(Mw40,000)	-	-	測定せず	//
// 3	ヒドロキシプロピルセルロース(6,0~10,0cps)**	-	-	//	//
// 4	ポリエチレングリコール(Mw20,000)	-	-	//	//
// 5	-	+	-	//	//
実施例 4	ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレン共重合体	+	+	+	+
// 5	グリセリン	+	+	+	+
// 6	ブドウ糖	+	+	+	+
// 7	ショ糖	+	+	+	+
// 8	アスパラギン酸	+	+	+	+
// 9	グルタチオン	+	+	+	+
比較例 7	ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレン共重合体	-	-	測定せず	測定せず
// 8	グリセリン	-	-	//	//
// 9	ブドウ糖	-	-	//	//
// 10	ショ糖	-	-	//	//
// 11	アスパラギン酸	-	-	//	//
// 12	グルタチオン	-	-	//	//

\* 1...水滴を膜上に滴下した際、20秒以内に細孔部に侵入して他方の面まで濡れた場合を(+)とし、20秒以内に細孔部が濡れたものを(±)、20秒経ても濡れなかったものを(-)とした。

\* 2...分子量のかわりに20℃ 2w/v%水溶液の粘度で重合度を表示

(発明の効果)

以上述べたように発明は、ポリフッ化ビニリデンよりなる多孔質膜を作成し、該多孔質膜の細孔部に水系溶媒を  
40 含浸させた後、酸化剤を含む強アルカリ溶液中で化学処理し、さらに該多孔質膜を親水基を有する化合物溶液中に浸漬することを特徴とする親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜の製造方法であり、まず強アルカリの作用によりポリフッ化ビニリデン分子上に生成した二重結合を混在する酸化剤の作用により瞬時に酸化して極性基を導入して親水化層を形成するため、過剰な二重結合を生じる虞れがなく、乾燥状態において白色ないし無色を呈するといった優れた外観を有する商品価値の高い多孔質膜を得ることができ、また親水基を有する化合物が吸着可

50 能な表面を形成して、高くかつ経時的変化のない親水性を付与することのできる親水基を有する化合物による親水性の付与を可能とするものであって、細孔表面に吸着した親水基を有する化合物により親水性を付与されているために高い親水性を示すとともに経時的に安定した親水性を示し、かつ細孔表面のみが親水化されているために基材であるポリフッ化ビニリデン多孔質膜の有する優れた性質を享受して耐薬品性、耐γ線性、安全性の優れたものとなるといった、優れた性質を有する親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を簡単な製造工程において短時間で操作性よく製造できるものであり、また設備コスト、製造コストも安価なものとする事ができる。さらに本発明の製造方法において、酸化剤として過マンガン



酸カリウムを、また強アルカリ溶液として水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを溶解してなる水溶液を用いるものと、より優れた親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を低コストでかつ容易に得ることができるものとなる。

【図面の簡単な説明】

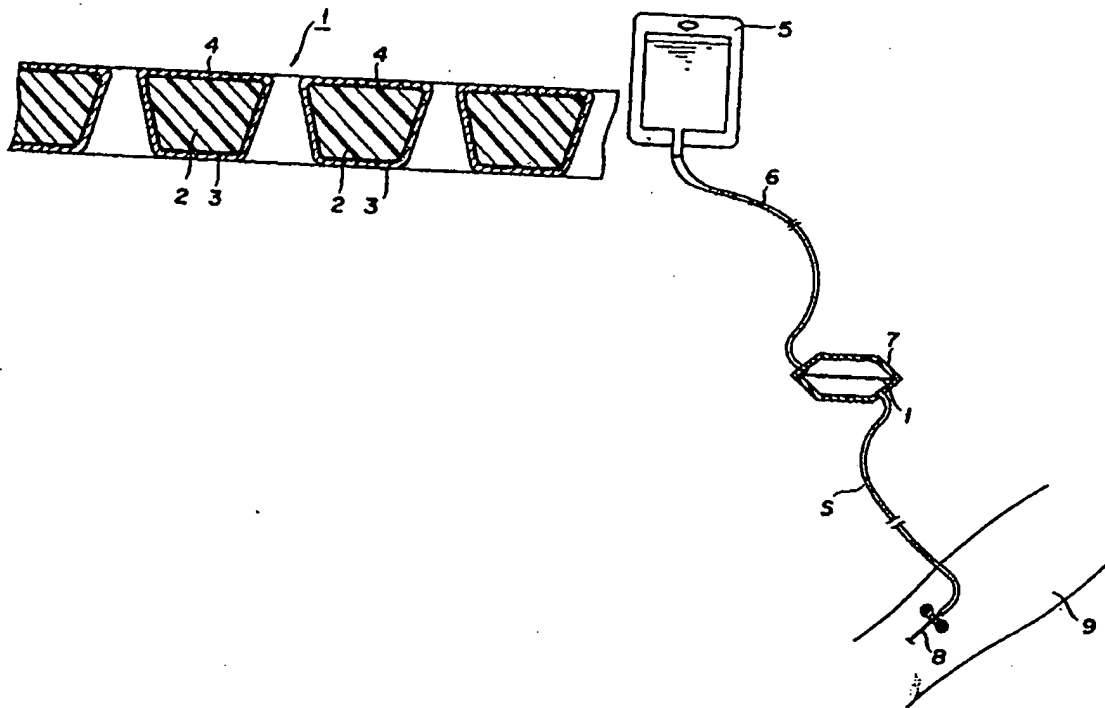
第1図は本発明の製造方法により得られる親水性ポリフ\*

\* ッ化ビニリデン多孔質膜を模示する拡大断面図、第2図は本発明の製造方法により得られる親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜を用いた輸液用ファイナルフィルターの使用態様を示す図であり、また第3図は、各種の多孔質膜の反射スペクトルチャートである。

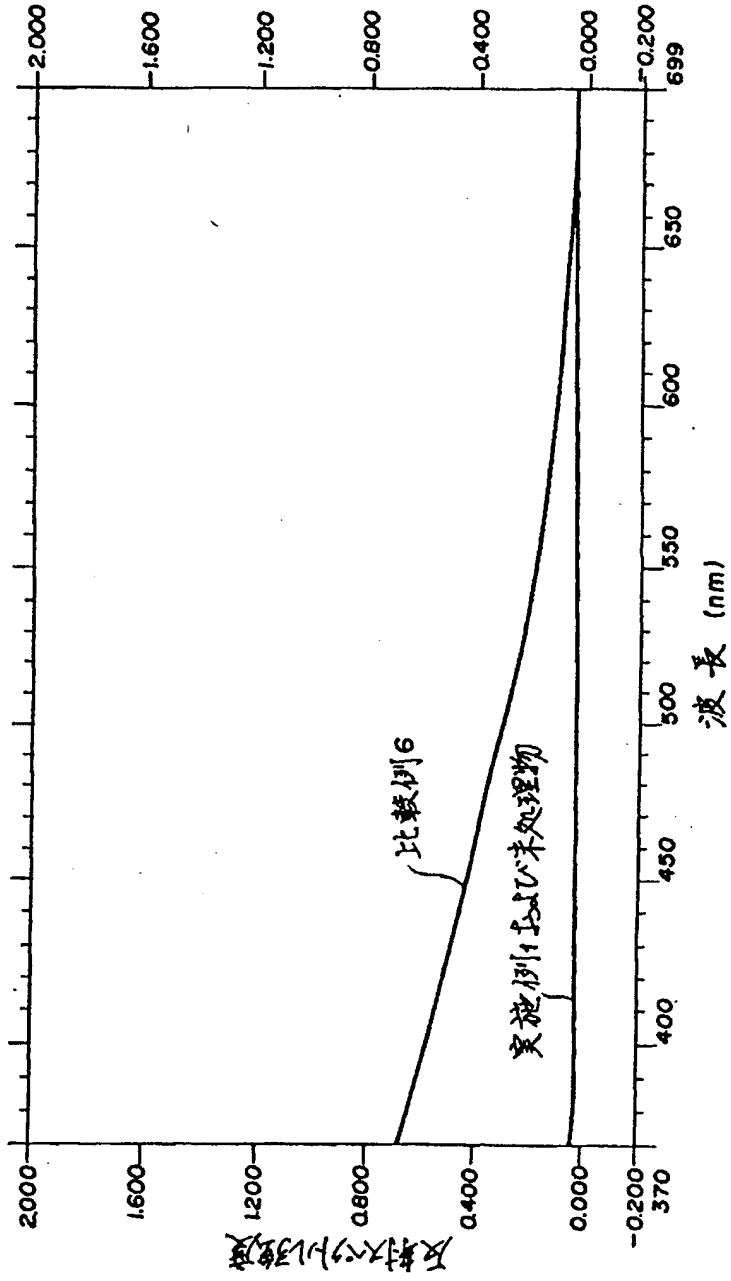
1…親水性ポリフッ化ビニリデン多孔質膜、  
2…基材、3…親水性層、4…被膜。  
5…容器、6…チューブ、7…コネクタ、8…ポート、9…ライン。

【第1図】

【第2図】



【第3図】



## English Language Machine Translation JP 06-027215 B

### Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

### Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 21:49:12 JST 06/18/2008

Dictionary: Last updated 05/30/2008 / Priority: 1. Chemistry

---

## CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane which carries out a chemical treatment in the strong alkali solution containing an oxidizing agent, and is characterized by immersing this porous membrane further into the compound solution which has a hydrophilic group after creating the porous membrane which consists of polyvinylidene fluoride and infiltrating a basin system solvent into the pore part of this porous membrane.

[Claim 2] The manufacture method of a hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane given in the 1st clause of the range of the application for patent whose oxidizing agent is potassium permanganate.

[Claim 3] The manufacture method of a hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane given in the 1st clause of the range of the application for patent which is the aqueous solution in which a strong alkali solution dissolves potassium hydroxide or sodium hydroxide.

[Claim 4] The manufacture method of a hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane given in the 1st clause of the range of the application for patent whose compound solution which has a hydrophilic group is a solution of the compound which has the hydrophilic group of 1% or more of moisture absorption in the atmosphere of 50% of relative humidity.

[Claim 5] The compound which it has a hydrophilic group Hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, A hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane given in either the 1st clause of the range of the application for patent chosen from the group which consists of polyvinyl pyrrolidone, polyethylene glycol, and carboxymethylcellulose - the 4th clause.

[Claim 6] A hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane given in either the 1st clause of the range of the application for patent whose compound which has a hydrophilic group is collagen or denaturation collagen - the 4th clause.

[Claim 7] A hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane given in either the 1st clause of the range of the application for patent whose compound which has a hydrophilic group is a compound which has surface activity - the 4th clause.

[Claim 8] A hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane given in either [ as which the compound which has a hydrophilic group is chosen from the group which

consists of glycerol, a monosaccharide, an oligosaccharide, an amino acid, and oligopeptide ] the 1st clause of the range of an application for patent - the 4th clause.

[Claim 9] The manufacture method of the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane which carries out a chemical treatment in the strong alkali solution containing an oxidizing agent, and is characterized by immersing this porous membrane further into the compound solution which has a hydrophilic group after creating the porous membrane which consists of polyvinylidene fluoride and infiltrating a basin system solvent into the pore part of this porous membrane.

[Claim 10] The manufacture method of a hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane given in the 9th clause of the range of the application for patent whose oxidizing agent is potassium permanganate.

[Claim 11] The manufacture method of a hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane given in the 9th clause of the range of the application for patent which is the aqueous solution in which a strong alkali solution dissolves potassium hydroxide or sodium hydroxide.

[Claim 12] The manufacture method of a hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane given in the 9th clause of the range of the application for patent whose compound solution which has a hydrophilic group is a solution of the compound which has the hydrophilic group of 1% or more of moisture absorption in the atmosphere of 50% of relative humidity.

---

#### [Detailed Description of the Invention]

##### (Field of the Invention)

This invention relates to the manufacture method of a hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane. If it states in detail, hydrophilization of this invention will be carried out completely uniformly, and it will aim at offering the manufacture method of the hydrophilic high polyvinylidene fluoride porous membrane of gamma ray-proof nature and chemical resistance.

##### (PRIOR ART)

The porous membrane of the cellulosic which has high water permeability conventionally as a hydrophilic porous membrane used for various kinds of \*\* faults, a dialysis, etc., especially cellulose acetate was common. However, when the resistance over a gamma ray needed [ in / it is low and / a medical field ] gamma ray sterilization, such a cellulosic could not be used and was inferior in respect of the resistance over medicine, such as an acid, an alkali, and an organic solvent, and the operating condition was what is limited sharply.

Although the porous membrane excellent in chemical resistance made from the polyvinylidene fluoride which is fluorine system polymer, tetrafluoroethylene, etc. as what is replaced with the porous membrane of these cellulose, and gamma ray resistance was developed Since it is a hydrophobic porous membrane, in order to use it as a demarcation membrane in the solution of a basin system, "hydrophilization" of these needed to be carried out.

As the hydrophilization treatment method of such a hydrophobic porous membrane, the method of coating the pore surface with the chemical modification method and surface active agent on the surface of a pore of a porous membrane is known conventionally.

However, the present condition is that the practical chemical treatment method is not established about the former method since it is special form, such as that the chemical resistance of polyvinylidene fluoride is high, and a porous membrane. The defluorination acid of the polyvinylidene fluoride is carried out in the strong alkali solution of potassium hydroxide and sodium hydroxide. To intramolecular a double bond mainly It produces and bronzing or black-izing are known (a journal OBU polymer science, polymer chemistry edition [J. Polym.Sci. and Polym.Chem.Ed.] 21, 3443-3451 (1983)). Although carrying out hydrophilization of the polyvinylidene fluoride including this bronzing or black-ized double bond by carrying out vitriolization is also considered (the collection of Japanese Society of Polymer Science, Japan drafts the 33rd volume, No. 3 (1984)). By this method, it had the fatal fault that only the porous membrane which hardness fell remarkably by the oxidative degradation of the principal chain, and was colored brown was obtained. Moreover, [ after carrying out a defluorination acid in a strong alkali solution, how to introduce a polar group into a double bond by oxidation treatment is also considered, but ] By this method, the process was what the problem of bronzing of the film by a strong remarkable fall and the double bond which remains further produces on the conditions which carry out hydrophilization of the pore surface of about [ that become two processes and operation becomes complicated ] and a porous membrane completely. Since a processed material has the special form of a "porous membrane", these problems are generated. Namely, the double bond generated inside when the chemical treatment was strengthened and having been processed even inside the base material becomes is hard to be processed by oxidation treatment in the 2nd process. It is because things become impossible when that to which hydrophilization of the porous membrane was carried out uniformly completely will not become if a film bronzes, physical properties also fall and a chemical treatment is weakened on the other hand, but the purpose is attained.

Moreover, although simple treatment could give hydrophilic nature about the latter method, there was a problem that the coated surface active agent was eluted, and it was not desirable from the field of "safety" on the occasion of the use especially in food and a medical field.

Although how to coat glycerol with high safety or a part of hydrophilic polymer to a human body furthermore is also known Since the hydrophobicity of polyvinylidene fluoride was high, a porous membrane could not be coated uniformly and a hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was not able to be obtained.

(Problem which invention tends to solve)

Therefore, this invention aims at offering the manufacture method of a new hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane. Hydrophilization of this invention is carried out completely uniformly, and it aims at offering the manufacture method that the hydrophilic high polyvinylidene fluoride porous membrane of gamma ray-proof nature and chemical resistance can be obtained again. This invention aims at offering the manufacture method that it excels still in appearance and the hydrophilic high polyvinylidene fluoride porous membrane of a brand image can be obtained. This invention aims at offering the method of manufacturing a hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane still more easily and quickly.

(Means for solving a problem)

Many above-mentioned purposes create the porous membrane which consists of

polyvinylidene fluoride again. After infiltrating a basin system solvent into the pore part of this porous membrane, it is attained by the manufacture method of the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane which carries out a chemical treatment in the strong alkali solution containing an oxidizing agent, and is characterized by immersing this porous membrane further into the solution of the compound which has a hydrophilic group.

This invention shows the manufacture method of a hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane that an oxidizing agent is potassium permanganate again. This invention shows further the manufacture method of the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane which is an aqueous solution that a strong alkali solution dissolves potassium hydroxide or sodium hydroxide. This invention shows the manufacture method of a hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane which is the solution of a compound that the compound solution which has a hydrophilic group again has the hydrophilic group of 1% or more of moisture absorption in the atmosphere of 50% of relative humidity.

"Porous membrane [ hydrophilic ]" In addition, into this Description, waterdrop sinks into the inside of a porous membrane by prudence, and the becoming term is used as what means the porous membrane which can also wet the surface by the side of opposite, and by which hydrophilization was carried out highly, when waterdrop is dropped on a porous membrane.

#### (OPERATION)

[ the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane obtained by the manufacture method of this invention ] Since the compound which has a hydrophilic group is made to stick to the hydrophilization layer which the polar group was introduced and was formed on the polyvinylidene fluoride molecule which is a base material and hydrophilization treatment only of the pore surface is moreover carried out to it The stable hydrophilic nature without aging is shown, and since it is possible to make thin thickness of the hydrophilization layer in which a polar group is made to introduce and form, the outstanding physical properties which polyvinylidene fluoride has can be enjoyed, and it becomes the outstanding hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane of gamma ray-proof nature and chemical resistance.

In the manufacture method of the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane of this invention, by carrying out a chemical treatment in the strong alkali solution which contains an oxidizing agent first, a polar group is introduced on a polyvinylidene fluoride molecule, and a hydrophilization layer is formed in the pore surface. Since [ thus, ] the double bond generated to polyvinylidene fluoride by the defluorination acid reaction by operation of strong alkali is oxidized in an instant and a polar group can be introduced, when an oxidizing agent is made to act in a strong alkali solution It is thought that there is no coloring of the film which is not made to generate a superfluous double bond and \*\*\*\* to this double bond, and it is equal in any way also in appearance compared with an unsettled polyvinylidene fluoride porous membrane. Therefore, it can be considered as the hydrophilic porous membrane which showed sufficient hydrophilic nature and was excellent also in other characteristics only by introducing a polar group on a polyvinylidene fluoride molecule, and forming a hydrophilization layer in the pore surface by carrying out a chemical treatment in the strong alkali solution which contains an oxidizing agent in this way. However, the hydrophilic nature which introduced the

polar group into the surface of the hydrophobic polymer membrane, and was given to it may be lost often temporally. [ this ] for example, journal OBU Polymer A science and polymer Physics Edition 19 and 1285(1981) [-- J. -- Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.19, 1285(1981)], and journal OBU Applied Polymer Science 29 4335-4340(1984) [J. as indicated to Appl.Polym.Sci.29 4335-4340(1984)] It is thought that it is because a polar group will move to the inside of a molecule and the surface will be again covered with a hydrophobic polymer, and this cause is considered with since the direction of the small hydrophobic surface of surface free energy is in a more stable existence state in the interface of the polymer surface and air. In order to prevent such a temporal change, how to thicken a surface hydrophilization layer can be considered, but by this method, the problem of the case "a fall of physical properties (hardness)" of a "porous membrane" is produced.

In the manufacture method of the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane of this invention After introducing a polar group on a polyvinylidene fluoride molecule and forming a hydrophilization layer in the pore surface by carrying out a chemical treatment in consideration of the problem like the above in the strong alkali solution containing an oxidizing agent, Treatment which makes the compound which immerses this porous membrane into the solution of the compound which has a hydrophilic group, and has a hydrophilic group stick to this hydrophilization layer is performed. [ the pore surface of a polyvinylidene fluoride porous membrane ] Since it has the hydrophilization layer formed by introducing a polar group, it adsorbs very good and the compound which has the hydrophilic group with which an unsettled polyvinylidene fluoride porous membrane cannot be adsorbed or coated forms a uniform film in the pore surface. [ thus, the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane of this invention obtained ] Since the hydrophilization layer on the surface of a pore is stabilized using the moisturizing effect based on the polar group of a compound and hygroscopic property which have the hydrophilic group by which the pore surface was mainly adsorbed [ the hydrophilization layer in which a polar group is made to introduce and form first ] [ that what is necessary is just to have the function which keeps good adsorbent / of the compound which has a hydrophilic group at least ] It can be given without spoiling the physical properties which were excellent in polyvinylidene fluoride, as it becomes possible to make it thin and the thickness of this hydrophilization layer was described above, and becomes the hydrophilic porous membrane which shows the physical properties which were excellent in addition to having the stable hydrophilic nature without temporal change.

This invention is hereafter explained in detail based on an embodiment.

In the manufacture method of the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane of this invention As polyvinylidene fluoride which constitutes the hydrophobic porous membrane used as a base material, copolymers which made the subject vinylidene fluoride other than a vinylidene fluoride homopolymer, such as tetrafluoroethylene, methyl acrylate, methyl methacrylate, and propylene, may also be used.

[ the porous membrane which consists of such polyvinylidene fluoride ] Although it may be prepared by a well-known method, resin is dissolved in a solvent. After spreading in predetermined form and evaporating some solvents, it is immersed into a solvent and the non solvent which has miscibility, and a solvent is extracted. It mixture-solution-spreads in desired form by using the wet method which a non solvent and a residual solvent are

evaporated completely after that, and obtains a porous membrane, or resin as the non solvent which can mix with a solvent and a solvent from the beginning, and is prepared by the dry process which a solvent and a non solvent are evaporated completely and obtains a porous membrane. Desirably [ a polyvinylidene fluoride porous membrane ] It sets using the mixture of the quick-drying solvent and slow-drying solvent which differ in a steamy partial pressure as a solvent used in a steamy wet method or a dry process as shown in a JP,49-126,572,A number and a JP,52-154,862,A number at the time of gelling. With this slow-drying solvent, in part, the dissolution or nothing [ a swelling state and nothing ], and mechanical hardness are raised, and resin is prepared. As for 100-200 micrometers and 0.1-1.0 micrometers of average pore sizes, the porous membrane of hydrophobic polymer is preferably prepared [ 50-300 micrometers of usual thickness ] by the 0.2-0.6-micrometer thing by such a method.

The porous membrane which consists of prepared hydrophobic polyvinylidene fluoride has it made like the above in the manufacture method of this invention to infiltrate a basin system solvent into the pore part first.

It can perform infiltrating a basin system solvent into the pore part of the porous membrane which consists of hydrophobic polyvinylidene fluoride by a well-known method, for example, an organic solvent-water substitution method, the method of infiltrating a basin system solvent, after coating a surface active agent, etc. are used. An organic solvent-water substitution method is performed to the organic solvent which has the water and miscibility like an alcohol, such as ethanol, at first by replacing a solvent by the organic solvent-water mixed solution series which immerses a polyvinylidene fluoride porous membrane, then has a concentration gradient one by one, and finally replacing by water.

Thus, the chemical treatment of the polyvinylidene fluoride porous membrane which infiltrated the basin system solvent into the pore part is carried out in the strong alkali solution which contains an oxidizing agent next, and a hydrophilization layer is formed in the pore surface.

In the manufacture method of this invention in order to make the oxidizing agent intermingled in a strong alkali solution in this way It is thought that the double bond which the defluorination acid was carried out by the operation of strong alkali on the surface of the immersed polyvinylidene fluoride porous membrane, and was generated to intramolecular can oxidize by an oxidizing agent immediately, and can introduce a polar group, and there is no generation of this, therefore a superfluous double bond.

As a strong alkali solution used in the manufacture method of this invention Although the alkali solution containing potassium alkoxide, such as sodium alcoholate, such as sodium methoxide and sodium ethoxide, or potassium methoxide, potassium ethoxide, and potassium isopropoxide, etc. is used To be the aqueous solution which dissolved potassium hydroxide and sodium hydroxide is more preferably desired from when preventing maintenance of the physical properties of a porous membrane, the formation of a covering color (depth of a chemical treatment layer), and oxidation of a solvent itself [ by the oxidizing agent to contain ]. Moreover, concentration of such an alkali solution is more preferably made into about 25 to 35 weight % ten to 40weight %.

Although various oxidizing agents, such as inorganic acid-ized agents, such as chromates and permanganate, and organic peroxide, are used as an oxidizing agent contained in such a strong alkali solution on the other hand from fields, such as economical efficiency



and operativity, -- desirable -- permanganate -- it is potassium permanganate most preferably. Although the amount of addition of the oxidizing agent to the inside of the above-mentioned strong alkali solution changes also with the kinds of oxidizing agent, it is about 4 to 8 weight % more preferably two to 10 weight %.

Moreover, you may add layer move catalysts, such as a catalyst, for example, t-butyl ammonium star's picture etc., in the strong alkali solution containing this oxidizing agent. As processing time in the inside of the strong alkali solution containing such an oxidizing agent in the manufacture method of this invention Although it is influenced by an oxidizing agent and the concentration of an alkali compound, and treatment solution temperature and cannot generally crawl, hydrophilization layer usually sufficient by being immersed preferably for 3 to 8 minutes for 1 minute - 60 minutes is formed, and the physical properties of a polyvinylidene fluoride porous membrane are not fallen. Moreover, 20-100 degrees C of temperature of a treatment solution shall be about 60-90 degrees C more preferably.

After forming a hydrophilization layer in the pore surface of a porous membrane by introducing a polar group in this way, the compound which has a hydrophilic group in this hydrophilization layer is made to adsorb in the manufacture method of this invention by immersing this porous membrane into the compound solution which has a hydrophilic group. in addition, treatment liquid, manganese dioxide, etc. which preceded being immersed into the compound solution which has a hydrophilic group, and have adhered to the film after the above-mentioned chemical treatment -- 0.01-10 -- it is desirable to fully be more preferably washed with 1 w/v% of the sulfuric acid acidic solution and water of sodium hydrogensulfite w/v%.

As a compound which has the hydrophilic group used in the manufacture method of this invention in order to make it stick to the above-mentioned hydrophilization layer If it has sufficient hydrophilic nature, although any are sufficient, desirably It is desirable that it is 1% or more of moisture absorption in the atmosphere of 50% of relative humidity, and, specifically, hydrophilic polymers, such as hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, polyvinyl pyrrolidone, polyethylene glycol, and carboxymethylcellulose, are mentioned. Moreover, in using the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane of this invention for uses, such as a cell culture, while giving the outstanding hydrophilic nature, it can raise adhesion and fecundity of a cell remarkably by using collagen or denaturation collagen as a compound which has a hydrophilic group. Although the compound which has surface activity like various anionic surfactants, a cationic surfactant, both the ion surface active agent, and a nonionic surface active agent as a compound which furthermore has a hydrophilic group, for example, and compounds, such as glycerol, a monosaccharide, an oligosaccharide, and an amino acid, are used Of course, it is not necessarily limited to these.

The porous membrane which had the hydrophilization layer formed the compound which has such a hydrophilic group A suitable solvent, using a basin system solvent preferably - 0.05-2.0 -- it is preferably immersed in the solution which dissolves in about [ 0.1-0.5 w/v% ] concentration more preferably for 1 to 5 minutes w/v% for 0.2 to 30 minutes, and you are made to adsorb the compound which has a hydrophilic group in a hydrophilization layer After the end of immersion treatment, the film of the compound which desiccation treatment for 2 to 30 minutes is performed by desiccation treatment, for example, 60-110 degrees C, is removed in a solvent, and has a hydrophilic group on

the pore surface is formed, and a porous membrane serves as a product. In addition, after immersion treatment, in order to remove the compound which has a superfluous hydrophilic group adhering to a porous membrane, you may wash with water.

[ the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane 1 obtained as mentioned above ] Property modification only of the porous surface part of the base material 2 which consists of a polyvinylidene fluoride porous membrane as typically shown in Fig. 1 is carried out in the hydrophilization layer 3 into which the polar group was introduced uniformly. The uniform hydrophilic coating 4 to which the compound which furthermore has a hydrophilic group to this hydrophilization layer 3 sticks is formed. Since hydrophilic nature is raised and it is made to stabilize also temporally by making the compound which has a hydrophilic group in the hydrophilization layer 3 on the surface of a pore adsorb, while good hydrophilic nature is shown Since this hydrophilization layer 3 can be designed thinly, many outstanding physical properties which polyvinylidene fluoride originally has, such as chemical resistance and gamma ray resistance, are enjoyed highly. Furthermore, it sets to the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane 1 concerning this invention. There is also no possibility of bronzing from a superfluous double bond not existing in the hydrophilization layer 3 formed by introducing a polar group. In a dry state, it is, and it carries out, and assumes colorlessness, and the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane 1 concerning this, therefore this invention does not have a polyvinylidene fluoride porous membrane with an unsettled white reflection spectrum in the visible region, and an in any way change. [ moreover, the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane 1 concerning this invention ] Since it has the film 4 to which the compound which has a hydrophilic group to the hydrophilization layer 3 formed by introducing a polar group sticks [ the state, i.e. the state of having only the hydrophilization layer 3 formed by introducing a polar group, where the compound whose hydrophilic nature of the also improves and which has a hydrophilic group is not adsorbing ] The hyperviscosity which cannot invade in a pore, and a high-concentration solution, for example, a 30 w/v% grape sugar solution, enable it to invade in the pore of the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane 1, and the hydrophilic nature stabilized also temporally is held. Although the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane concerning this invention is used in the field of the versatility because of the outstanding chemical resistance, gamma ray-proof nature, water permeability, \*\* fault efficiency, and mechanical hardness As main examples of a use, there are films for artificial organs, such as a final filter for a drug solution and infusion solutions and a medicine manufacture filter, an artificial kidney, and plasma separation, etc.

Next, a concrete operation of the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane of this invention is explained taking the case of the case of an infusion solution final filter.

The final filter 7 incorporating the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane 1 concerning this invention is sterilized and attached in the middle of the infusion solution inner tube 6 which is open for free passage to the infusion solution bag 5 as shown in Fig. 2 . An infusion solution is dropped at a final filter 7 through the infusion solution inner tube 6 from the infusion solution bag 5. It is caught by the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane 1 of a final filter 7, only the normalized infusion solution passes a final filter 7, and a fungus, bacteria, particles, etc. which were

mixed into the infusion solution here are sent in into a patient's 9 vein from the pouring needle 8 through the infusion solution inner tube 6. Therefore, the complication resulting from a fungus, bacteria, particles, etc. which were mixed into the infusion solution is prevented.

(EXAMPLE)

A work example explains this invention still more concretely hereafter.

[ a work-example 1 polyvinylidene-fluoride powder (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. make, Kynar K301) 18 weight part ] [ the solution which dissolves in an acetone 73.8 weight part and a dimethylformamide 8.2 weight part ] After carrying out the cast on a polyethylene terephthalate film, it was immersed for 5 minutes during 1, 1, and 1-bird chloro 2 and 2 and 2-trifluoro ethane bath, and it dried and 150 micrometers of thickness and the hydrophobic polyvinylidene fluoride porous membrane of 0.45 micrometer of average pore sizes were obtained.

Thus, after the obtained hydrophobic polyvinylidene fluoride porous membrane was immersed in an ethanol aqueous solution 70%, water displacement was carried out by being immersed in distillation underwater, and water was infiltrated into the pore part. Next, this porous membrane was immersed for 5 minutes at 80 degrees C into the solution which dissolves potassium permanganate of 5 weight parts, and potassium hydroxide of 28 weight parts in a water 67 weight part, and the chemical treatment was performed. After taking out a film, the sulfuric acid acidic solution of water and 1 w/v% sodium hydrogensulfite fully washed the treatment liquid and manganese dioxide adhering to a film. Thus, after forming a hydrophilization layer in the pore surface of a porous membrane, and this porous membrane is immersed in a 0.5 w/v% polyvinyl pyrrolidone (made in [ Tokyo Chemicals ], molecular weight 40,000) aqueous solution for 5 minutes, picking takes out. Washed for 30 seconds, it was made to dry in oven (60 degrees C, 2 hours), and the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was obtained.

Thus, in order to investigate the hydrophilic nature of the obtained hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane, distilled water and a 30 w/v% grape sugar solution were dropped on this porous membrane. It became clear that in the case of which invade into a membranous pore part in an instant, and sufficient hydrophilic nature is given as shown in the 1st table as a result. The place which furthermore neglected this porous membrane for one month in the desiccator, and observed change of temporal hydrophilic nature, As shown in the 1st table, both distilled water and a 30 w/v% grape sugar solution invaded into the membranous pore part also even after one-month progress in an instant, and it became clear that the temporal fall of hydrophilic nature is not seen, either.

Moreover, the obtained hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane had white appearance, and it was the same as that of the hydrophobic polyvinylidene fluoride porous membrane before a chemical treatment (unsettled thing). [ of it ] The result of furthermore having measured the reflection spectrum in the 370-700nm visible region of a hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane using the reflective spectrophotometer (made in Shimazu, TLC SCANNER CS-930), As shown in Fig. 3, it became the completely same spectrum pattern as the thing of the hydrophobic polyvinylidene fluoride porous membrane before a chemical treatment.

The hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was obtained like the work

example 1 except replacing with a work-example 20.5 w/v% polyvinyl pyrrolidone aqueous solution, and using a 0.5 w/v% hydroxypropylcellulose (Nippon Soda Co., Ltd. make, HPC-L) aqueous solution. When the hydrophilic nature of the obtained hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was investigated like the work example 1, as shown in the 1st table, good hydrophilic nature was shown like the thing of a work example 1, and temporal deterioration was not seen, either.

The hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was obtained like the work example 1 except replacing with a work-example 30.5 w/v% polyvinyl pyrrolidone aqueous solution, and using a polyethylene glycol (Nakarai Chemical, Ltd. make, molecular weight 20,000) aqueous solution. When the hydrophilic nature of the obtained hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was investigated like the work example 1, as shown in the 1st table, good hydrophilic nature was shown like the thing of a work example 1, and temporal deterioration was not seen, either.

The hydrophobic polyvinylidene fluoride porous membrane was created like comparative example 1 work example 1, it processed with the strong alkali solution containing an oxidizing agent, and the polyvinylidene fluoride porous membrane which has a hydrophilization layer on the pore surface was obtained. When the hydrophilic nature of this porous membrane was investigated like the work example 1, as shown in the 1st table, distilled water invaded into the pore part of the porous membrane in an instant, but the 30 w/v% grape sugar aqueous solution did not invade into a pore part within 20 seconds, but that hydrophilic nature was what a little inferior. The permeability of the distilled water after one more month progress was a little inferior, and temporal change was accepted.

Although the compound which processes with the compound solution which has a hydrophilic group like work examples 1-3, and has a hydrophilic group was made to adsorb and being tried as like, without processing with the strong alkali solution which creates a hydrophobic polyvinylidene fluoride porous membrane like two to comparative example 4 work example 1, and contains an oxidizing agent after that The compound which carries out a hydrophilic group owner was not adsorbed, and as shown in the 1st table, it was not able to give hydrophilic nature to a porous membrane.

As opposed to the cellulose acetate porous membrane (Millipore Corp. make and HAWP 14200 lot number N2J50023A, 0.45 micrometer of average pore sizes) of comparative example 5 marketing Work example 1 When hydrophilic nature was investigated similarly, as shown in the 1st table, the 30 w/v% grape sugar solution did not invade into a pore part within 30 seconds.

The place which measured the reflection spectrum in the 370-700nm visible region of the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane (Millipore Corp. make and 1PKG GVWP 29325 lot number C6E04877) of comparative example 6 marketing like the work example 1, As shown in Fig. 3, absorption of the spectrum in a low wavelength field serves as size, and it was colored light brown in appearance and clearly.

It replaces with a work-example 40.5 w/v% polyvinyl pyrrolidone aqueous solution, and is 1 w/v% polyoxyethylene. The hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was obtained by a work example 1 and Hitoshi except using a polyoxypropylene copolymer (product [ made from Asahi Electrification ], Pluronic F-68) solution. When the hydrophilic nature of the obtained hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was investigated like the work example 1, as shown in the 1st table, good

hydrophilic nature was shown like the thing of a work example 1, and temporal deterioration was not seen, either.

The hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was obtained like the work example 1 except replacing with a work-example 50.5 w/v% polyvinyl pyrrolidone aqueous solution, and using a 5 w/v% glycerol aqueous solution. When the hydrophilic nature of the obtained hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was investigated like the work example 1, as shown in the 1st table, good hydrophilic nature was shown like the thing of a work example 1, and temporal deterioration was not seen, either.

The hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was obtained like the work example 1 except replacing with a work-example 60.5 w/v% polyvinyl pyrrolidone aqueous solution, and using a 5 w/v% grape sugar aqueous solution. When the hydrophilic nature of the obtained hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was investigated like the work example 1, as shown in the 1st table, good hydrophilic nature was shown like the thing of a work example 1, and temporal deterioration was not seen, either.

The hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was obtained like the work example 1 except replacing with a work-example 70.5 w/v% polyvinyl pyrrolidone aqueous solution, and using a 1 w/v% cane sugar aqueous solution. When the hydrophilic nature of the obtained hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was investigated like the work example 1, as shown in the 1st table, good hydrophilic nature was shown like the thing of a work example 1, and temporal deterioration was not seen, either.

The hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was obtained like the work example 1 except replacing with a work-example 80.5 w/v% polyvinyl pyrrolidone aqueous solution, and using a 1 w/v% aspartic acid aqueous solution. When the hydrophilic nature of the obtained hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was investigated like the work example 1, as shown in the 1st table, good hydrophilic nature was shown like the thing of a work example 1, and temporal deterioration was not seen, either.

The hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was obtained like the work example 1 except replacing with a work-example 90.5 w/v% polyvinyl pyrrolidone aqueous solution, and using a 1 w/v% glutathione aqueous solution. When the hydrophilic nature of the obtained hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane was investigated like the work example 1, as shown in the 1st table, good hydrophilic nature was shown like the thing of a work example 1, and temporal deterioration was not seen, either.

Although the compound which processes with the compound solution which has a hydrophilic group like work examples 4-9, and has a hydrophilic group was made to adsorb and being tried as like, without processing with the strong alkali solution which creates a hydrophobic polyvinylidene fluoride porous membrane like seven to comparative example 12 work example 1, and contains an oxidizing agent after that The compound which has a hydrophilic group was not adsorbed, and as shown in the 1st table, it was not able to give hydrophilic nature to a porous membrane.

第 1 表  
親水性<sup>\*1</sup>

	親水基を有する化合物	親水性 <sup>*1</sup>			
		蒸留水	30w/v%ブドウ糖水溶液	1カ月放置後	
				蒸留水	30w/v%ブドウ糖水溶液
実施例 1	ポリビニルピロリドン( $\overline{M}_w$ 40,000)	+	+	+	+
// 2	ヒドロキシプロピルセルロース (6.0~10.0cps) <sup>*2</sup>	+	+	+	+
// 3	ポリエチレングリコール( $\overline{M}_w$ 20,000)	+	+	+	+
比較例 1	-	+	-	±	測定せず
// 2	ポリビニルピロリドン( $\overline{M}_w$ 40,000)	-	-	測定せず	//
// 3	ヒドロキシプロピルセルロース (6.0~10.0cps) <sup>*2</sup>	-	-	//	//
// 4	ポリエチレングリコール( $\overline{M}_w$ 20,000)	-	-	//	//
// 5	-	+	-	//	//
実施例 4	ポリオキシエチレン ポリオキシブ ロピレン共重合体	+	+	+	+
// 5	グリセリン	+	+	+	+
// 6	ブドウ糖	+	+	+	+
// 7	ショ糖	+	+	+	+
// 8	アスパラギン酸	+	+	+	+
// 9	グルタミン酸	+	+	+	+
比較例 7	ポリオキシエチレン ポリオキシブ ロピレン共重合体	-	-	測定せず	測定せず
// 8	グリセリン	-	-	//	//
// 9	ブドウ糖	-	-	//	//
// 10	ショ糖	-	-	//	//
// 11	アスパラギン酸	-	-	//	//
// 12	グルタミン酸	-	-	//	//

\*1…水滴を膜上に滴下した際、20秒以内に細孔部に侵入して他方の面まで濡れた場合を(+)とし、20秒以内に細孔部が濡れたものを(±)、20秒経ても濡れなかったものを(-)とした。

\*2…分子量のかわりに20℃ 2w/v%水溶液の粘度で重合度を表示

#### (EFFECT OF THE INVENTION)

As stated above, invention creates the porous membrane which consists of polyvinylidene fluoride. After infiltrating a basin system solvent into the pore part of this porous membrane, a chemical treatment is carried out in the strong alkali solution containing an oxidizing agent. It is the manufacture method of the hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane characterized by furthermore immersing this porous membrane into the compound solution which has a hydrophilic group. In order to oxidize in an instant by operation of the oxidizing agent intermingled in the double bond first generated on the polyvinylidene fluoride molecule by operation of strong alkali, to introduce a polar group and to form a hydrophilization layer, The surface which can stick to the compound which there is no possibility of producing a superfluous double bond, and can obtain the high porous membrane of the commodity value which has the outstanding white appearance of being, carrying out and assuming colorlessness, in a dry state, and has a hydrophilic

group is formed. It is what enables grant of hydrophilic nature with the compound which has the hydrophilic group which can give the hydrophilic nature which does not have temporal change highly. The hydrophilic nature temporally stabilized while high hydrophilic nature was shown, since hydrophilic nature was given by the compound which has the hydrophilic group which stuck to the pore surface is shown. Enjoy the outstanding character which the polyvinylidene fluoride porous membrane which is a base material since hydrophilization only of the pore surface is carried out has, and And chemical resistance, gamma ray-proof nature, The hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane which was said when it came to what was excellent in safety and which has the outstanding character can be manufactured with sufficient operativity in an easy manufacturing process in a short time, and equipment cost and manufacture cost can also be made inexpensive. If the aqueous solution which dissolves potassium permanganate as an oxidizing agent, and dissolves potassium hydroxide or sodium hydroxide as a strong alkali solution is furthermore used in the manufacture method of this invention It is low cost and the more excellent hydrophilic polyvinylidene fluoride porous membrane can be obtained easily.

---

[Translation done.]